

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

14. 9. 2004

REC'D 11 NOV 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 0 8 1 7 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 0 8 1 7 4]

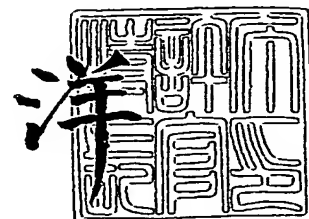
出 願 人 三井化学株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 7 3 3 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 P0002426
【提出日】 平成15年 9月 1日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 21/304
C09J 7/02

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区丹後通 2-1 三井化学株式会社内
【氏名】 才本 芳久

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区丹後通 2-1 三井化学株式会社内
【氏名】 片岡 真

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区丹後通 2-1 三井化学株式会社内
【氏名】 五十嵐 康二

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区丹後通 2-1 三井化学株式会社内
【氏名】 早川 慎一

【特許出願人】
【識別番号】 000005887
【氏名又は名称】 三井化学株式会社
【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005278
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

半導体ウェハ回路非形成面のメタル製膜方法であって、半導体ウェハ回路形成面（メタル非製膜面）に、ガス透過度が $1.0 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、吸水率が 1.0% 以下であるフィルムを少なくとも 1 層有する基材フィルムの片表面に粘着剤層が形成された粘着フィルムを貼り付けてメタル製膜することを特徴とする半導体ウェハ回路非形成面へのメタル製膜方法。

【請求項 2】

基材フィルムが、ガス透過度が $1.0 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、吸水率が 1.0% 以下であるフィルムを少なくとも 1 層とエチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル及びポリエチレンから選ばれるフィルムとを積層した基材フィルムであることを特徴とする請求項 1 記載の半導体ウェハ回路非形成面へのメタル製膜方法。

【請求項 3】

150°C における貯蔵弾性率が $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上である粘着剤層が形成された粘着フィルムを使用することを特徴とする請求項 1 記載の半導体ウェハ回路非形成面へのメタル製膜方法。

【請求項 4】

ガス透過度が、 $1.0 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、吸水率が 1.0% 以下であるフィルムを少なくとも 1 層有する基材フィルムの片表面に粘着剤層が形成された半導体ウェハ回路非形成面へのメタル製膜用粘着フィルム。

【書類名】明細書

【発明の名称】粘着フィルムおよびその用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、メタル製膜時にメタル非製膜面（半導体ウェハ回路形成面、以下半導体ウェハ表面という）の損傷や汚染を抑制できるメタル製膜方法およびメタル製膜用粘着フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

半導体製造プロセスにおいて高温処理工程の一つとして、半導体ウェハの回路非形成面（以下、半導体ウェハ裏面という）を研削後、該面にメタルを製膜するプロセスが挙げられる。従来までは、半導体ウェハを $300\mu\text{m}$ 程度の厚みに研削し、半導体ウェハ表面に貼り付けた半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを剥離した後、半導体ウェハ裏面にメタルを製膜していた。しかし、デバイスの小型、高機能化に伴う半導体ウェハ製造プロセスの技術革新に従い、極薄チップ化が検討され、それに伴い半導体ウェハの製造プロセスも極薄製造プロセスと変わりつつある。中でも、極薄半導体ウェハをサポートするための半導体ウェハ表面保護材料の開発は急務とされている。特開2001-77304号公報には、耐熱性樹脂を含浸・硬化してなる樹脂複合無機基板を半導体ウェハ表面に接合したサポート材が開示されている。しかし、この方法では、基板と半導体ウェハを接合するための設備投資が必要であり、また接合方法が高温条件下における熱圧着法であり、また、剥離方法が水蒸気などを用いた高温剥離であるため、半導体ウェハ表面の素子破壊などが生ずる問題がある。

【0003】

また、半導体ウェハ裏面のメタル製膜時の半導体ウェハ表面の損傷や汚染を防止するために、レジストなどの部材を塗布することが行われているが、メタル製膜後、溶剤などを用いてレジストを除去する工程が必要であり、作業の煩雑性や環境問題の面でも生産上大きな障害となっている。近年、メタル製膜が必要とされる半導体ウェハ表面の形状も多様化し、その表面形状が複雑であり、溶剤洗浄してもレジストが半導体ウェハ表面に残存したり、或いは半導体ウェハ自身が薄層化されレジストなどが不均一に塗布された場合、メタル製膜時に半導体ウェハが損傷したり、破損したりする問題が指摘されており、より簡易的に半導体ウェハ表面を保護することができる部材が強く望まれている。

【特許文献1】特開2001-77304号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、メタル製膜時の半導体ウェハ表面の損傷及び回路表面の汚染の防止であり、また、メタル製膜の工程をより合理化することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは鋭意検討した結果、ガス透過度が、 $1.0\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、吸水率が1.0%以下であるフィルムを少なくとも1層有する基材フィルムからなる粘着フィルムを用いたテープ法が、半導体ウェハ表面の保護材として、最適であることを見出し、本発明に至った。

【0006】

即ち、本発明は、
第一には、半導体ウェハ裏面のメタル製膜方法であって、半導体ウェハ表面にガス透過度が、 $1.0\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、吸水率が1.0%以下であるフィルムを少なくとも1層有する基材フィルムの片表面に粘着剤層が形成された粘着フィルムを貼り付けてメタル製膜することを特徴とする半導体ウェハ裏面のメタル製膜方法。である。

第二には、ガス透過度が、 $1.0 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、吸水率が1.0%以下であるフィルムを少なくとも1層有する基材フィルムの片表面に粘着剤層が形成された半導体ウェハ裏面のメタル製膜用粘着フィルムである。

【0007】

本発明に係る粘着フィルムは、メタル製膜工程において、加温真空下の条件で処理しても、分解ガスを発生しない部材から構成される粘着フィルムである。

【発明の効果】

【0008】

本発明に係る方法により、メタル製膜時の半導体ウェハ表面の損傷を防止し、且つ、半導体ウェハ表面の汚染も防止することが可能である。また、従来のレジスト法に比べ、工程数が少なく合理化が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。先ず、半導体ウェハ表面の保護方法について説明する。粘着フィルムの粘着剤層を介して、半導体ウェハ表面に粘着フィルムを貼り付ける。次いで、粘着フィルムを貼り付けた半導体ウェハをメタル製膜装置に設置し、半導体ウェハ裏面（粘着フィルムが貼り付けられていない面）にメタルを製膜する。その後、粘着フィルムを剥離し、メタル製膜された半導体ウェハは適宜加工される。メタルを製膜する条件は、メタル種（金、ニッケル、チタンなど）や製膜方法（金属蒸着法、メタルスパッタ法）により異なるが、一般的に温度 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、圧力 $10^{-3} \sim 10^{-7} \text{ Pa}$ の条件で行われる。

【0010】

粘着フィルムの貼り付け方法は、人手で行っても、ロール状の粘着フィルムを取り付けた貼り付け装置にて自動に貼ることもできる。粘着フィルムを剥離した後の半導体ウェハ表面は必要に応じて水洗浄などの湿式洗浄することもでき、またプラズマ洗浄などの乾式洗浄もできる。また、湿式洗浄の場合、超音波洗浄を併用してもよい。これらの洗浄方法は、半導体ウェハ表面の汚染状況により適宜選択される。

【0011】

本発明の粘着フィルムは、基材フィルムを作成した後、その片面に粘着剤層を形成することにより製造される。剥離フィルムを剥離したときに露出する粘着剤層の表面を介して被着体に貼り付けることを考慮し、粘着剤層の汚染防止を図るために、剥離フィルムの片面に、粘着剤塗布液を塗布、乾燥して粘着剤層を形成した後、得られた粘着剤層を基材フィルムの片面に転写する方法が好ましい。

【0012】

本発明に用いる粘着フィルムの基材フィルムは、ガス透過度が、 $1.0 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、更に好ましくは、 $0.5 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、吸水率が1.0%以下、更に好ましくは、0.5%以下であるフィルムを少なくとも1層有する基材フィルムであることが好ましい。ガス透過度が $1.0 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、吸水率1.0%以下の場合にはメタル形成面の状態が良好であり、半導体ウェハ実装後の電気特性が良好になるので好ましい。これらの特性を満たすフィルムとして、例えば液晶ポリマーフィルムが挙げられる。厚みは、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。また、前記の特性を有するフィルムをエチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル及びポリエチレンなどから選ばれるフィルムと積層した基材フィルムを用いることもできる。この場合の複合基材フィルムの厚みは、 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。この構成の場合、メタル製膜工程での加温真空条件を鑑みて、前記特性を有するフィルムが粘着剤層側ではなく、基材フィルムの最外層になるように構成するのが好ましい。

【0013】

液晶ポリマーフィルムとして、（株）クラレ製、商品名：ベクスター、ジャパングアテック（株）製、商品名B I A C（R）が挙げられ、ポリエステルとして、帝人デュポンフィルム製、商品名：テオネックス、テトロン等が挙げられる。

【0014】

本発明に係わる粘着フィルムの粘着剤層を形成する粘着剤は、メタル製膜時の加温条件下でも、粘着剤として充分機能するもので、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤が好ましい。その厚みは3~100 μ mであることが好ましい。粘着フィルム剥離時には、半導体ウェハ表面を汚染しないことが好ましい。

【0015】

特に、メタル製膜プロセスにより高温に曝された後、粘着力が大きくなり過ぎて半導体ウェハ表面の汚染が増加しないように、反応性官能基を有する架橋剤、過酸化物、放射線等により高密度に架橋されたものであることが好ましい。更に、粘着力の上昇に伴う剥離不良及び糊残りが発生しないことが好ましい。その為には、150℃における貯蔵弾性率は 1×10^5 Pa以上が好ましい。更に、200℃における貯蔵弾性率は 1×10^5 Pa以上がより好ましい。

【0016】

上記特性を有する粘着剤層を形成する方法として、アクリル系粘着剤を用いる方法を例示する。粘着剤層は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー単位(A)、架橋剤と反応し得る官能基を有するモノマー単位(B)、2官能性モノマー単位(C)をそれぞれ特定量含む乳化重合共重合体のアクリル系粘着剤、並びに、凝集力を上げ、粘着力を調整するため、官能基を1分子中に2個以上有する架橋剤を含む溶液またはエマルション液を用いることにより形成される。溶液で使用する場合は、乳化重合で得られたエマルション液からアクリル系粘着剤を塩析等で分離してから溶剤等で再溶解して使用する。アクリル系粘着剤は、分子量が充分に大きく、溶剤への溶解性が低くコスト的な観点から鑑みても、エマルション液のまま使用することが好ましい。

【0017】

本発明に用いるアクリル系粘着剤は、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、又はこれらの混合物を主モノマー〔以下、モノマー(A)〕として、架橋剤と反応し得る官能基を有するコモノマーを含むモノマー混合物を共重合して得られる。

【0018】

モノマー(A)としては、炭素数1~12程度のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル又はメタアクリル酸アルキルエステル〔以下、これらの総称して(メタ)アクリル酸アルキルエステルという〕が挙げられる。好ましくは、炭素数1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルである。具体的には、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルが挙げられる。これらは単独で使用しても、また、2種以上を混合して使用してもよい。モノマー(A)の使用量は粘着剤の原料となる全モノマーの総量中に、通常、10~98.9重量%の範囲で含ませることが好ましい。更に好ましくは85~95重量%である。モノマー(A)の使用量にかかる範囲とすることにより、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー単位(A)10~98.9重量%、好ましくは85~95重量%を含むポリマーが得られる。

【0019】

架橋剤と反応し得る官能基を有するモノマー単位(B)を形成するモノマー(B)としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、メサコン酸モノアルキルエステル、シトラコン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、マレイン酸モノアルキルエステル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ターシャールブチルアミノエチルアクリレート、ターシャールブチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられる。好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド等である。これらの一種を上記主モノマーと共重合させてもよいし、また2種以上を共重合させてもよい。架橋剤と反応し得る官能基を有するモノマー(B)の使用量は、

粘着剤の原料となる全モノマーの総量中に、通常、1～40重量%の範囲で含まれていることが好ましい。更に好ましくは、1～10重量%である。而して、モノマー組成とほぼ等しい組成の構成単位 (B) を有するポリマーが得られる。

【0020】

更に、粘着剤層がメタル製膜時の温度条件下でも、粘着剤として充分機能するように、粘着力や剥離性を調整する方策として、エマルション粒子の凝集力を維持する為に粒子バルクの架橋方式も考慮することが好ましい。

【0021】

エマルション粒子に対しては、150～200℃の温度条件下でも 1×10^5 Pa 以上を有する為に、2官能モノマー (C) を共重合することによって凝集力を維持するよう架橋方式を改良することが好ましい。良好に共重合するモノマーとして、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、メタクリル酸ビニル、アクリル酸ビニルや、例えば、両末端がジアクリレートまたはジメタクリレートで主鎖の構造がプロピレングリコール型〔日本油脂 (株) 製、商品名; PDP-200、同PDP-400、同ADP-200、同ADP-400〕、テトラメチレングリコール型〔日本油脂 (株) 製、商品名; ADT-250、同ADT-850〕及びこれらの混合型〔日本油脂 (株) 製、商品名; ADET-1800、同ADPT-4000〕等が挙げられる。

【0022】

2官能モノマー (C) を乳化共重合する場合、その使用量は、全モノマー中に0.1～30重量%含むことが好ましい。更に好ましくは0.1～5重量%である。而して、モノマー組成とほぼ等しい組成の構成単位 (C) を有するポリマーが得られる。

【0023】

上記粘着剤を構成する主モノマー及び架橋剤と反応し得る官能基を有するコモノマーの他に、界面活性剤としての性質を有する特定のコモノマー (以下、重合性界面活性剤と称する) を共重合してもよい。重合性界面活性剤は、主モノマー及びコモノマーと共重合する性質を有すると共に、乳化重合する場合には乳化剤としての作用を有する。重合性界面活性剤を用いて乳化重合したアクリル系粘着剤を用いた場合には、通常界面活性剤による半導体ウェハ表面に対する汚染が生じない。また、粘着剤層に起因する僅かな汚染が生じた場合においても、半導体ウェハ表面を水洗することにより容易に除去することが可能となる。

【0024】

このような重合性界面活性剤の例としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルのベンゼン環に重合性の1-プロペニル基を導入したもの〔第一工業製薬 (株) 製; 商品名: アクアロンRN-10、同RN-20、同RN-30、同RN-50等〕、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルの硫酸エステルアンモニウム塩のベンゼン環に重合性の1-プロペニル基を導入したもの〔第一工業製薬 (株) 製; 商品名: アクアロンHS-10、同HS-20等〕、及び分子内に重合性二重結合を持つ、スルホコハク酸ジエステル系〔花王 (株) 製; 商品名: ラテムルS-120A、同S-180A等〕等が挙げられる。更に必要に応じて、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等の重合性2重結合を有するモノマーを共重合してもよい。

【0025】

アクリル系粘着剤の重合反応機構としては、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等が挙げられる。粘着剤の製造コスト、モノマーの官能基の影響及び半導体ウェハ表面へのイオンの影響等を考慮すればラジカル重合によって重合することが好ましい。ラジカル重合反応によって重合する際、ラジカル重合開始剤として、ベンゾイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジターシャールブチルパーオキサイド、ジターシャールアミルパーオキサイド等の有機過酸化物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリクアシッド等のアゾ化合物が挙げられ

る。

【0026】

乳化重合法により重合する場合には、これらのラジカル重合開始剤の中で、水溶性の過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物、同じく水溶性の4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリクアシッド等の分子内にカルボキシル基を持ったアゾ化合物が好ましい。半導体ウェハ表面へのイオンの影響を考慮すれば、過硫酸アンモニウム、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリクアシッド等の分子内にカルボキシル基を有するアゾ化合物が更に好ましい。4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリクアシッド等の分子内にカルボキシル基を有するアゾ化合物が特に好ましい。

【0027】

本発明に用いる架橋性の官能基を1分子中に2個以上有する架橋剤は、アクリル系粘着剤が有する官能基と反応させ、粘着力及び凝集力を調整するために用いる。架橋剤としては、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、レソルシンジグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトルエンジイソシアネート3付加物、ポリイソシアネート等のイソシアネート系化合物、トリメチロールプロパン-トリ-β-アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタン-トリ-β-アジリジニルプロピオネート、N, N'-ジフェニルメタン-4, 4'-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、N, N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、N, N'-トルエン-2, 4-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、トリメチロールプロパン-トリ-β-(2-メチルアジリジン)プロピオネート等のアジリジン系化合物、N, N, N', N'-テトラグリシジルm-キシレンジアミン、1, 3-ビス(N, N'-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサンの4官能性エポキシ系化合物及びヘキサメトキシメチロールメラミン等のメラミン系化合物が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上に対して併用してもよい。

【0028】

架橋剤の含有量は、通常架橋剤中の官能基数がアクリル系粘着剤中の官能基数より多くなならない程度の範囲で含有する。しかし、架橋反応で新たに官能基が生じる場合や、架橋反応が遅い場合等、必要に応じて過剰に含有してもよい。好ましい含有量は、アクリル系粘着剤100重量部に対し、架橋剤0.1~15重量部である。含有量が少ない場合、粘着剤層の凝集力が不十分となり、150~200℃において、弾性率が 1×10^5 Pa以下になり、耐熱特性が欠如の為、粘着剤層に起因する糊残りを生じ易くなったり、粘着力が本発明の範囲を外れて高くなり、粘着フィルムを半導体ウェハ表面から剥離する際に自動剥がし機で剥離トラブルが発生したり、メタル製膜された半導体ウェハを完全に破損したりする場合がある。含有量が多い場合、粘着剤層と半導体ウェハ表面との密着力が弱くなり、メタル製膜中に粘着フィルムが剥離し、半導体ウェハ表面を汚染したり、粘着剤起因に伴う発生ガスにより半導体ウェハ裏面へのメタル製膜状態が悪化することがある。

【0029】

本発明に用いる粘着剤塗布液には、上記の特定の2官能モノマーを共重合したアクリル系粘着剤、架橋剤の他に粘着特性を調整するためにロジン系、テルペン樹脂系等のタックファイヤー、各種界面活性剤等を、本発明の目的に影響しない程度に適宜含有してもよい。また、塗布液がエマルション液である場合は、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル等の造膜助剤を本発明の目的に影響しない程度に適宜添加してよい。造膜助剤として使用されるジエチレングリコールモノアルキルエーテル及びその誘導体は、粘着剤層中に多量に含有した場合、洗浄が不可能となる程の半導体ウェハ表面の汚染を招くことがあることを考慮すれば、粘着剤塗工後の乾燥時の温度で揮発するものを使用し、粘着剤層中への残存量を低くすることが好ましい。

【0030】

基材フィルムまたは剥離フィルムの片表面に粘着剤塗布液を塗布する方法としては、従来公知の塗布方法、例えばロールコーター法、リバーシロールコーター法、グラビアロール法、バーコート法、コンマコーター法、ダイコーター法等が採用できる。塗布された粘着剤の乾燥条件には特に制限はないが、一般的には、80～200℃の温度範囲において10秒～10分間乾燥することが好ましい。更に好ましくは、80～170℃において15秒～5分間乾燥する。架橋剤と粘着剤との架橋反応を十分に促進させるために、粘着剤塗布液の乾燥が終了した後に、粘着フィルムを40～80℃において5～300時間程度加熱してもよい。

【実施例】

【0031】

以下、実施例を示して本発明についてさらに詳細に説明する。尚、実施例に示した各種特性値は下記の方法で測定した。

【0032】

1. 貯蔵弾性率 (Pa)

粘着フィルムの粘着剤層の部分の厚さ1mmまで積層することにより粘弾性測定用サンプルを作製する。サンプルサイズ直径8mmの円形に切断し、動的粘弾性測定装置（レオメトリックス社製：形式：RMS-800）を用いて、150℃及び200℃において貯蔵弾性率を測定する。測定周波数は1Hzとし、歪みは0.1～3%とする。

【0033】

2. 汚染性評価

シリコンミラーウェハ（直径：5インチ、厚み：725μm）の表面に試料用の粘着フィルムをその粘着剤層を介して、シリコンミラーウェハの全表面に貼り付け、ウェハの裏面にメタルを製膜した。その後、粘着フィルムを剥離（日東精機（株）製、型式：HR8500II）した後のウェハの表面をレーザーフォーカス顕微鏡（KEYENCE製、形式：VF-7510、VF-7500、VP-ED100）を用いて250倍率で観察する。評価基準は、次の通り。○：糊残り無し。×：糊残り発生。

【0034】

3. メタル製膜評価

メタル製膜装置にテープ付きウェハを装着し、チャンバー内が 10^{-5} Paに到達した時点で、メタル製膜を開始した。真空到達時間が30分以上の場合、メタル製膜を実施しなかった。この場合をメタル製膜評価×とする。また、30分以内に真空到達し、メタル製膜できた場合は、メタル製膜評価○とした。

【0035】

4. ガス透過度

サンプルフィルムを20℃、65%湿度、1気圧の環境下に24時間放置後、JIS K 7126に基づいた測定法に準ずる。

5. 吸水率

23℃の純水中にサンプルを24時間浸漬し、その後の重量増分を浸漬前との重量比で表す。

【0036】

実施例1

液晶ポリマーフィルムであるベクスター（厚み50μm、ガス透過度 $0.30\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、吸水率0.04%）を基材フィルムとし、150℃における貯蔵弾性率が 5.5×10^5 Paの粘着剤層を有する粘着フィルム1を作成する。シリコンミラーウェハに粘着フィルム1を貼り付け、Ti、Ni、Auのメタル製膜を実施した。各メタル製膜条件下として、圧力 10^{-5} Pa以下とした。チャンバー内の温度は、120～150℃の設定としたが、Ni製膜では若干高くなる傾向にあった。その後、粘着フィルム1を剥離し、シリコンミラーウェハの汚染性を観察した。得られた結果を表1に示す。

【0037】

実施例 2

液晶ポリマーフィルムであるベクスター (厚み $50\mu\text{m}$ 、ガス透過度 $0.30\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、吸水率 0.04%) とエチレン-酢酸ビニル共重合体 (厚み $120\mu\text{m}$) の積層フィルムを基材フィルムとし、 150°C における貯蔵弾性率が $5.5 \times 10^5\text{Pa}$ の粘着剤層をエチレン-酢酸ビニル共重合体層側に有する粘着フィルム 2 を作成する。実施例 1 と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表 1 に示す。

【0038】

実施例 3

液晶ポリマーフィルムであるベクスター (厚み $50\mu\text{m}$ 、ガス透過度 $0.30\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、吸水率 0.04%) とポリエチレンテレフタレート (厚み $50\mu\text{m}$) およびエチレン-酢酸ビニル共重合体 (厚み $120\mu\text{m}$) を積層した積層フィルムを作成し、 150°C における貯蔵弾性率が $5.5 \times 10^5\text{Pa}$ の粘着剤層をエチレン-酢酸ビニル共重合体層側に有する粘着フィルム 3 を作成する。この際の粘着フィルムの構成は、液晶ポリマーフィルム/ポリエチレンテレフタレート/エチレン-酢酸ビニル共重合体/粘着剤となる。実施例 1 と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表 1 に示す。

【0039】

実施例 4

液晶ポリマーフィルムであるベクスター (厚み $50\mu\text{m}$ 、ガス透過度 $0.30\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、吸水率 0.04%) とポリエチレンナフタレート (厚み $50\mu\text{m}$) およびエチレン-酢酸ビニル共重合体 (厚み $120\mu\text{m}$) を積層した積層フィルムを作成し、 150°C における貯蔵弾性率が $5.5 \times 10^5\text{Pa}$ の粘着剤層をエチレン-酢酸ビニル共重合体層側に有する粘着フィルム 4 を作成する。この際の粘着フィルムの構成は、液晶ポリマーフィルム/ポリエチレンナフタレート/エチレン-酢酸ビニル共重合体/粘着剤となる。実施例 1 と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表 1 に示す。

【0040】

実施例 5

液晶ポリマーフィルムであるベクスター (厚み $50\mu\text{m}$ 、ガス透過度 $0.30\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、吸水率 0.04%) とポリエチレン (厚み $50\mu\text{m}$) の積層フィルムを基材フィルムとし、 150°C における貯蔵弾性率が $5.5 \times 10^5\text{Pa}$ の粘着剤層をポリエチレン層側に有する粘着フィルム 5 を作成する。実施例 1 と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表 1 に示す。

【0041】

比較例 1

ポリイミドフィルム (厚み $50\mu\text{m}$ 、ガス透過度 $490\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、吸水率 2.0%) を基材フィルムとし、 150°C における貯蔵弾性率が $5.5 \times 10^5\text{Pa}$ の粘着剤層を有する粘着フィルム 6 を作成する。実施例 1 と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表 2 に示す。

【0042】

比較例 2

ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚み $50\mu\text{m}$ 、ガス透過度 $50\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、吸水率 0.5%) を基材フィルムとし、 150°C における貯蔵弾性率が $5.5 \times 10^5\text{Pa}$ の粘着剤層を有する粘着フィルム 7 を作成する。実施例 1 と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表 2 に示す。

【0043】

比較例 3

ポリフェニレンサルファイドフィルム (厚み $50\mu\text{m}$ 、ガス透過度 $250\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、吸水率 0.1%) を基材フィルムとし、 150°C における貯蔵弾性率が $5.5 \times 10^5\text{Pa}$ の粘着剤層を有する粘着フィルム 8 を作成する。実施例 1 と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表 2 に示す。

【0044】

比較例 4

ポリプロピレンフィルム（厚み $50\mu\text{m}$ 、ガス透過度 $2000\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、吸水率 0.8% ）を基材フィルムとし、 150°C における貯蔵弾性率が $5.5 \times 10^5\text{Pa}$ の粘着剤層を有する粘着フィルム 9 を作成する。実施例 1 と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表 2 に示す。

【0045】

比較例 5

エチレン-ビニルアルコール共重合体（厚み $50\mu\text{m}$ 、ガス透過度 $0.5\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、吸水率 18.0% ）を基材フィルムとし、 150°C における貯蔵弾性率が $5.5 \times 10^5\text{Pa}$ の粘着剤層を有する粘着フィルム 10 を作成する。実施例 1 と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表 2 に示す。

【0046】

比較例 6

ポリ塩化ビニルデンフィルム（厚み $50\mu\text{m}$ 、ガス透過度 $3.2\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、吸水率 1.5% ）を基材フィルムとし、 150°C における貯蔵弾性率が $5.5 \times 10^5\text{Pa}$ の粘着剤層を有する粘着フィルム 11 を作成する。実施例 1 と同様にメタル製膜を実施した。得られた結果を表 2 に示す。

【0047】

【表1】

基材フィルム構成	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
	ペクチン-	ペクチン-	ペクチン-	ペクチン-	ペクチン-
		エチレン-酢酸ビニル共重合	エチレン-酢酸ビニル共重合	エチレン-酢酸ビニル共重合	ポリエチレン
			ポリエチレンテレフタレート	ポリエチレンテレフタレート	
ガス透過度 [cc/m ² .days.atm]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
吸水率 [%]	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
粘着剤弾性率 [Pa]	5.5×10^5	5.5×10^5	5.5×10^5	5.5×10^5	5.5×10^5
フィルム製膜評価	○	○	○	○	○
糊残り評価	○	○	○	○	○

【表1】

【表2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
基材7116構成	ポリミド	ポリイソブレン7116-1	ポリエチレン7116-1	ポリビニル	エチレン-エチルアルコール共重合体	ポリ塩化ビニル
ガス透過度 [cc/m ² . days. atm]	490	50	250	2000	0.5	3.2
吸水率 [%]	20	0.5	0.1	0.8	18.0	1.5
粘着剤弾性率 [Pa]	5.5×10 ⁵	5.5×10 ⁵	5.5×10 ⁵	5.5×10 ⁵	5.5×10 ⁵	5.5×10 ⁵
フィルム製膜評価	×	×	×	×	×	×
糊残り評価	—	—	—	—	—	—

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

メタル製膜時の半導体ウェハ表面の損傷を防止し、汚染性の低減も図ることのできる保護方法を提案することにある。

【解決手段】

ガス透過度が、 $1.0 \text{ c c / m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、吸水率が1.0%以下であるフィルムが少なくとも1層積層された基材フィルムの片表面に粘着剤層が形成された粘着フィルムを用いたテープ法を提案する。本発明により、従来までの溶剤による洗浄工程を省くことができ、半導体ウェハ表面の汚染性の低減も図ることのできる保護方法であり、生産性の向上及び作業性の向上も期待できる。

【選択図】 なし

特願 2003-308174

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日
[変更理由]

住所
氏名

1997年10月 1日

名称変更

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

三井化学株式会社

2. 変更年月日
[変更理由]

住所
氏名

2003年11月 4日

住所変更

東京都港区東新橋一丁目5番2号

三井化学株式会社